

令和元年5月21日現在

機関番号：13302

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17956

研究課題名(和文) 界面不安定性による超高分子多糖類のマクロ空間分割

研究課題名(英文) Macro-space partitioning of supra-polysaccharides via interfacial instability

研究代表者

桶蔭 興資 (OKEYOSHI, Kosuke)

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・講師

研究者番号：50557577

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：「界面分割現象、および空間分割現象の発見」：In vitro乾燥実験として、高粘性の多糖水溶液を制限空間から乾燥させると、1つの空間を複数の空間に分けるように法則性を持って多糖が析出する。特に、マイクロメートルスケールの自己集合構造を形成する多糖に対して、本現象が容易に起こることを実証した。さらに、理論界面曲線によって界面分割の有効性を示した。

「一軸配向構造と層構造を持つ3次元組織化膜の形成技術」：乾燥時、固気液界面の接触線にそって高分子が配向して膜形成することが分かった。多糖水溶液を乾燥するだけで高分子が3次元的に方向制御されることは極めて驚異的である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これらの成果をもとに、高分子物理・非線形非平衡科学・界面科学・コロイド科学・幾何学からアプローチしたソフトマテリアルの設計手法に大きな波及効果が期待される。今後、多糖各種や高分子へ適用して重要な物理化学条件を明らかにすることで、普遍的な物理現象として扱える。特に、cmスケールに至るDRYでWETな材料の設計技術として高秩序な配向膜を作製し、生体適合性と環境適応性を合わせ持った材料が期待される。

研究成果の概要(英文)：“Discoveries of interface splitting phenomenon and space partitioning phenomenon”：When a highly viscous polysaccharide aqueous solution is dried from a restricted space, the polymer during the deposition has a rule such that one space is partitioned into multiple spaces. In particular, it has been demonstrated that this phenomenon readily occurs for polysaccharides that form micrometer scale self-assembled structures. Furthermore, the theoretical interface curve showed the effectiveness of the interface splitting.

“Preparation of technique for a three-dimensionally organized membrane with uniaxially orientated structure and layered structure”：It was found that, during drying, the polymer form membrane with orientation along to the contact line of three-phase. It is extremely surprising that the polymer is three-dimensionally oriented only by drying an aqueous polysaccharide solution.

研究分野：高分子・繊維材料

キーワード：自己組織化 配向 多糖 乾燥 パターン 界面 ソフトマター

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

自然界の生命にとって乾燥は常に対面する現象である。実際、植物の細胞壁や細胞質を構成する高分子多糖はウエットな空間を保つ重要な役割を果たしている。さらにマクロな視点に立つと、自然環境下では巻貝の螺旋や葉序など、時空間的なパターンに多く観られる。一方、マクロパターンの基礎研究について歴史的には、Liesegang pattern (1896), Turing pattern (1952), Belousov-Zhabotinsky reaction (1970), Fingering pattern (1992)など、その散逸構造は実にシンプルな数式で表現される。本研究では、光合成産物の多糖水溶液が乾燥時に形成するマクロパターンとその幾何学的秩序について提案する。

2. 研究の目的

生体高分子が自己組織的にマクロな構造を形成するプロセスは、生体組織の理解のみならず機能性材料の設計に重要である。しかし、cm オーダーまでスケールが大きくなると物理化学的因子の理解は依然困難のままである。これに対し本研究では、「高分子多糖水溶液が制限された空間から乾燥させた際、高分子ドメインの自己配向と自己集積を経て高分子膜を複数形成する」ユニークな現象を見出したことをきっかけに、下記項目1-3の目的を設定するに至った。これらを解明し、界面不安定性により誘起される新たな散逸構造の提唱を大目標とする。

(1) 剛直高分子多糖の乾燥過程における界面配向化と析出メカニズムを解明する。

(2) 「一軸配向高分子膜」の作製とその形成メカニズムを解明する。

(3) 空間分割パターンの幾何学的法則を解明する。

3. 研究の方法

「界面移動に伴った高分子ドメインの配向 垂直膜形成」のダイナミクスを明らかにするとともに、3次元的な気液界面の曲線から空間分割の理論式を導出する。特に、高分子水溶液を乾燥する際の蒸発による界面移動速度「時間因子」と空間幾何学性「空間因子」に着目する。

(1) 気液界面・固気液界面・固相における高分子配向制御

(2) 界面移動による高分子ドメインのダイナミクスの解明・垂直膜の一軸配向性の解明

(3) 空間分割について確率論的実証・理論式の導出

4. 研究成果

(1) 「界面分割現象、および空間分割現象の発見」

In vitro 乾燥実験として、高い粘性多糖の水溶液を2枚の基板に挟まれた間隙の制限空間から乾燥させると、1つの空間を複数の空間に分けるように多糖が析出する(左図)。初期状態として、mm スケールの間隙をもつ上面開放型セルに多糖の水溶液を満し、セルの幅を様々に変えた容器を用い乾燥実験を行った。温度一定下、容器の幅が7mm程度であると、2枚のガラス板を橋掛けるような析出膜は形成されず、底に析出するだけであった。これに対して、容器の幅を15mmに広げると、2枚のガラス板を橋掛ける析出膜が形成された。高分子の大きさからすれば、1mmの間隙は著しく大きいにもかかわらず、橋掛けて膜形成することは驚異に値する。これは多糖がすでに μm スケールの自己集合構造を形成していることが関係する。さらに容器の幅を広げると垂直に析出する膜の数は増え、3次元的な空間が複数に分けられた。幅が100mmの場合でもこの現象は確認され、多糖が乾燥時に自らパーティションとなる析出膜を形成し、センチメートル空間を認識することを示唆している。

(2) 「一軸配向構造と層構造を持つ3次元的組織化膜の作製技術」

さらに、析出した膜を偏光顕微鏡や各種顕微鏡で観察すると、2枚の基板を結ぶ方向に、高分子が整然と揃っていることが分かった。多糖の水溶液を乾燥するだけで高分子が3次元的に方向制御されることは極めて驚異的である。この析出膜に架橋構造を導入したあと水に再び戻すと、遮光用ブラインドのように一方向に大きく伸び、一軸膨潤するゲルが作製された。

(3) 「空間分割に関する確率論的実証と理論式の構築」

この現象はセンチメートルスケールであるため、様々な物理的因子が働く。そこで実験結果を確率論的に検証し、セルの幾何学性、高分子の初期濃度、および温度が主要因子であることを実証した。さらに、この現象が様々な高分子や粘性液体で見られると予測し、普遍化することを念頭に置いた。ここで、界面分割に伴った理論界面曲線を概算し、特異的な空間位置で一つの界面が複数に分割する事象について記述した。

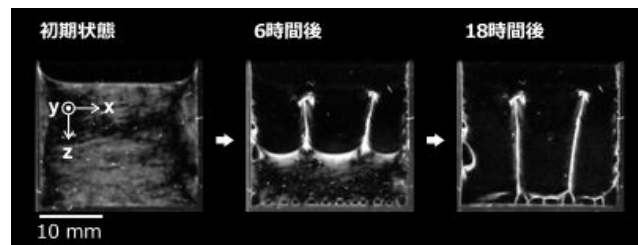


図. 偏光観察画像. 制限空間からの乾燥下、水の蒸発に伴って多糖が特異的に析出する様子。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 17 件)

- [1] Gargi Joshi, Kosuke Okeyoshi, Tetsu Mitsumata, Tatsuo Kaneko: Micro-deposition control of polysaccharide on evaporative air-LC interface to design quickly swelling hydrogels. *Journal of Colloid and Interface Science* **546**, 184-191 (2019). DOI: 10.1016/j.jcis.2019.03.062 [査読有]
 - [2] Kosuke Okeyoshi, Takeshi Shinhama, Kulisara Budpud, Gargi Joshi, Maiko K. Okajima, Tatsuo Kaneko: Micelle-mediated self-assembly of microfibers bridging millimeter-scale gap to form 3D-ordered polysaccharide membranes. *Langmuir* **34**, 13965-13970 (2018). - *Selected as Back Cover*. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b03116 [査読有]
 - [3] 桶葎 興資: 「DRY & WET: 界面不安定性による微小管と多糖の *in vitro* 散逸構造」(特集号 : 高分子科学・工学のニューウェーブ) 高分子論文集 **75** (5), 396-405 (2018). DOI: 10.1295/KORON-2018-0006 [査読有]
 - [4] 桶葎 興資、岡島 麻衣子、金子 達雄: 「超高分子多糖サクランの一軸配向膜形成と薬物放出の試み」, 薬学雑誌 **138** (4), 503-507 (2018). DOI: 10.1248/yakushi.17-00201-3 [査読有]
 - [5] 桶葎 興資、岡島 麻衣子、金子 達雄: 「乾燥下における超高分子多糖のマクロ空間分割と一軸配向膜の形成」(特集号 : 医用高分子) , 高分子論文集 **75** (1), 1-8 (2018). DOI: 10.1295/KORON-2017-0057 [査読有]
 - [6] Kosuke Okeyoshi, Gargi Joshi, Maiko K. Okajima, Tatsuo Kaneko: Formation of polysaccharide membranes by splitting of evaporative air-LC interface. *Advanced Materials Interfaces* **5**, 1701219 (2018). - *Selected as Back Cover*. DOI: 10.1002/admi.201701219 [査読有]
 - [7] Kosuke Okeyoshi, Maiko K. Okajima, Tatsuo Kaneko: Emergence of polysaccharide membrane walls through macro-space partitioning via interfacial instability. *Scientific Reports* **7**, 5615 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-05883-z. プレスリリース: 北陸中日新聞, 北國新聞, 日刊工業新聞 [査読有]
 - [8] Kosuke Okeyoshi, Gargi Joshi, Sakshi Rawat, Saranyoo Sornkamnerd, Kittima: Amornwachirabodee, Maiko K. Okajima, Mayumi Ito, Shoko Kobayashi, Koichi Higashimine, Yoshifumi Oshima, Tatsuo Kaneko: Drying-induced self-similar assembly of megamolecular polysaccharides through nano and submicron layering. *Langmuir* **33**, 4954-4959 (2017). - *Selected as Cover*. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00107 [査読有]
 - [9] Kosuke Okeyoshi, Kensuke Osada, Maiko K. Okajima, Tatsuo Kaneko: Methods for the self-integration of megamolecular biopolymers on the drying air-LC interface. *Journal of Visualized Experiments* **122**, e55274 (2017). DOI: 10.3791/55274 [査読有]
 - [10] Kazuhiro Shikinaka, Kosuke Okeyoshi, Hiroyasu Masunaga, Maiko K. Okajima, Tatsuo Kaneko: Solution structure of cyanobacterial polysaccharide, sacran. *Polymer* **99**, 767-770 (2016). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.08.003> [査読有]
 - [11] Gargi Joshi, Kosuke Okeyoshi, Maiko K. Okajima, Tatsuo Kaneko: Directional control of diffusion and swelling in megamolecular polysaccharide hydrogels. *Soft Matter* **12**, 5515-5518 (2016). - *Selected as Back Cover*. DOI: 10.1039/C6SM00971A [査読有]
 - [12] Kosuke Okeyoshi, Maiko K. Okajima, Tatsuo Kaneko: Milliscale self-integration of megamolecule biopolymers on a drying gas-aqueous liquid crystalline interface. *Biomacromolecules* **17**, 2096-2103 (2016). DOI: 10.1021/acs.biomac.6b00302 [査読有]
- 他、プロシーディング等 5 件

[学会発表] (計 6 8 件)

- [1] Kosuke Okeyoshi, Yoshiya Tonomura, Kittiphong Tongasuk, Miki Yamashita, Kulisara Budpud, Takeshi Shinhama, Gargi Joshi, Maiko Okajima, Tatsuo Kaneko: “Material design from drying-induced space-partitioning of LC polysaccharides”, *JAIST World Conference*, Ishikawa, February 2019
- [2] Kosuke Okeyoshi, Kittiphong Tongasuk, Miki Yamashita, Kulisara Budpud, Takeshi Shinhama, Gargi Joshi, Maiko Okajima, Tatsuo Kaneko: “Meniscus splitting through reorientation of polysaccharide fibers”, *1st Glowing Polymer Symposium in KANTO*, Waseda University, Tokyo, December 2018
- [3] 桶葎 興資, Kittiphong Tongasuk, 山下 美樹, Kulisara Budpud, 新濱 猛司, Gargi Joshi, 岡島 麻衣子, 金子 達雄: 「乾燥界面制御による天然多糖の再配向化とマクロ空間分割」平成 30 年度 繊維学会 秋季研究発表会 (福井大学、文京キャンパス) 2018 年 11 月
- [4] 桶葎 興資, Kittiphong Tongasuk, 山下 美樹, Kulisara Budpud, 新濱 猛司, Gargi Joshi, 岡島 麻衣子, 金子 達雄: 「乾燥界面制御による多糖マイクロファイバー配向ゲルの作製」第 67 回高分子討論会 (北海道大学、札幌キャンパス) 2018 年 9 月
- [5] Kosuke Okeyoshi, Kittiphong Tongasuk, Miki Yamashita, Kulisara Budpud, Takeshi Shinhama, Gargi Joshi, Maiko Okajima, Tatsuo Kaneko: “Morphological diversity and space-recognition of polysaccharide microfibers on evaporative interface”, *First International Conference on 4DMS, GelSympo2018*, Yamagata University, Yonezawa, August 2018

- [6] 桶菴 興資: 「DRY & WET: 乾燥界面制御による多糖のマクロ空間パターン」～ ヤングサイエンティスト講演 ～ 第 64 回高分子研究発表会 (神戸、兵庫県民会館) 2018 年 7 月
- [7] 桶菴 興資, Kittiphong Tongasuk, 山下 美樹, Kulisara Budpud, 新濱 猛司, Gargi Joshi, 岡島麻衣子, 金子 達雄: 「乾燥環境下における空気-水界面分割による多糖膜の形成」第 67 回高分子年次大会 (名古屋国際会議場) 2018 年 5 月
- [8] Kosuke Okeyoshi: “DRY & WET: Natural polysaccharides split macro-space”, *JAIST Japan-India Symposium on Materials Science*, Ishikawa, March 2018
- [9] Kosuke Okeyoshi: “DRY & WET: Natural polysaccharides partition macro-space”, *JAIST World Conference*, Ishikawa, February 2018
- [10] 桶菴 興資, Kulisara Budpud, 新濱 猛司, Gargi Joshi, Saranyoo Sornkamnerd, 岡島 麻衣子, 金子 達雄: 「超高分子多糖の形態多様性: マクロ幾何構造の再構築」第 26 回ポリマー材料フォーラム (大阪国際交流センター) 2017 年 11 月
- [11] Kosuke Okeyoshi, Maiko Okajima, Tatsuo Kaneko: “Natural supra-polysaccharide partitions geometric spaces in drying environment”, *3rd Symposium of the Center for Nature-derived Materials (Excellent Core), 4th International Symposium for Green Innovation Polymers (GRIP2017)*, Ishikawa, September 2017
- [12] Kosuke Okeyoshi, Maiko Okajima, Tatsuo Kaneko: “Supra-polysaccharide recognizes geometric spaces under drying environment”, Kick-off symposium, “Japan-South-East Asia Collaboration Hub of Bioplastics Study” *JSPS-Core-to-Core Program*, Osaka University, Suita Campus, July 2017
- [13] Kosuke Okeyoshi, Maiko Okajima, Tatsuo Kaneko: “Macro-space partitioning via aqueous megamolecular polysaccharides under drying environment” *FiMPART'17 MRS*, Bordeaux, July 2017
- [14] 桶菴 興資, Kulisara Budpud, 新濱 猛司, Gargi Joshi, Saranyoo Sornkamnerd, 岡島 麻衣子, 金子 達雄: 「マクロ幾何構造を再構築する天然高分子多糖の形態多様性」第 6 回 JACI/GSC シンポジウム (東京国際フォーラム) 2017 年 7 月
- [15] 桶菴 興資, Kulisara Budpud, 新濱 猛司, 玉城 麻友美, Gargi Joshi, Saranyoo Sornkamnerd, 岡島 麻衣子, 金子 達雄: 「マクロ幾何構造を再構築する超高分子多糖の形態多様性」第 66 回高分子年次大会 (幕張メッセ) 2017 年 5 月
- [16] 桶菴 興資, 岡島 麻衣子, 金子 達雄: 「超高分子多糖サクランの一軸配向膜形成と薬物放出の試み」第 137 回日本薬学会 (仙台国際センター) 2017 年 3 月
- [17] Kosuke Okeyoshi, Maiko Okajima, Tatsuo Kaneko: “Megamolecular polysaccharide recognizes geometric spaces under drying environment”, *GelSympo2017*, Chiba, March 2017
- [18] 桶菴 興資, 岡島 麻衣子, 金子 達雄: 「乾燥による超高分子多糖の一軸配向膜形成と 1 D 膨潤ゲルの創製」第 28 回高分子ゲル討論会 (東京大学) 2017 年 1 月
- [19] Kosuke Okeyoshi, Maiko Okajima, Tatsuo Kaneko: “Drying-induced self-integration of megamolecular polysaccharides and formation of unidirectionally-oriented membrane”, *2016 MRS Fall Meeting*, Boston, November 2016
- [20] 桶菴 興資: 「界面不安定性による超高分子多糖の空間認識」ポリマー技術フォーラム (北陸先端科学技術大学院大学) 2016 年 11 月
- [21] 桶菴 興資, 岡島 麻衣子, 金子 達雄: 「界面不安定性による超高分子多糖のマイクロロッドと一軸配向膜の形成」第 19 回高分子マイクロファイア討論会 (千葉大学) 2016 年 11 月
- [22] Kosuke Okeyoshi, Maiko Okajima, Tatsuo Kaneko: “Drying-induced self-integration of megamolecular polysaccharides and the macro-space division” *The 252nd ACS National Meeting*, Philadelphia, August 2016
- [23] 桶菴 興資, 岡島 麻衣子, 金子 達雄: 「界面不安定性による超高分子多糖の膜形成とその一軸配向性」第 65 回高分子年次大会 (神戸国際会議場) 2016 年 5 月
- 他、国際学会発表 13 件、国内学会発表 32 件

〔その他〕(アウトリーチ活動)

[ブース展示] Innovation Japan 2018 – 大学見本市 (産学連携・技術移転事業 JST 主催)、「天然多糖を組織材料へ！」東京ビックサイト、2018 年 8 月

[ブース展示] Matching HUB Kanazawa 2017 (企画: 北陸先端科学技術大学院大学 産学官連携総合推進センター)「自然美を科学できるか!!？」ホテル日航金沢、2017 年 11 月
ブース展示他 3 件

[セミナー] 一般対象: 3 件、大学院生・大学生・高校生対象: 3 件

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。